

化能自养型微生物利用太阳能途径的实验研究

王鑫, 李艳, 鲁安怀, 颜云花, 曾翠平, 丁竑瑞, 王长秋

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 针对自然界中天然半导体矿物和化能自养微生物之间的能量交换途径进行了详细的实验研究。半导体光电化学实验结果显示, 天然半导体矿物在光照情况下产生的光生电子可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 其中金红石光催化还原 Fe^{3+} 的效率为 12.5%, 闪锌矿为 7.86%, 该过程通过天然半导体矿物的日光催化作用实现了太阳光能→电能→化学能的转化。控制电势的微生物电化学反应实验结果显示, 化能自养型微生物 *A. f.* 菌的细胞增加量与外界电子传入而生成的 Fe^{2+} 的量呈线性关系, 且有外来电子传入实验组的 *A. f.* 生长量是无电子传入组的 441%, 该过程通过菌的生长代谢作用实现了化学能→生物质能的转化。进一步的光电化学和微生物电化学耦合实验结果证明, 在太阳光和天然半导体矿物共同作用下, *A. f.* 菌的对数生长期由无光时的 36 h 延长到 72 h, 同时细菌的生长在该能量转化过程中得到了明显促进。在天然闪锌矿催化条件下, 有光条件的 *A. f.* 菌数量增加到无光条件的 1.90 倍, 而在金红石催化条件下, 有光条件的 *A. f.* 菌数量增加到无光条件的 1.69 倍。实验结果说明, 在以天然半导体矿物为媒介的情况下, 化能自养微生物可间接利用太阳能来获得自身的生长繁殖所需的能量, 这一过程也实现了太阳光能→电能→化学能→生物质能的能量转化途径。

关键词: 天然半导体矿物, 光生电子, 氧化亚铁硫杆菌, 太阳能, 能量转化

中图分类号: P578.4⁺7; Q939.99

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0527-08

Experimental researches on the pathway of the chemoautotroph microbes utilizing solar energy

WANG Xin, LI Yan, LU An-huai, YAN Yun-hua, ZENG Cui-ping, DING Hong-rui and WANG Chang-qiu
(The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The energy exchange between natural semiconductor minerals and chemoautotroph microbes was investigated in details in this paper. Photo-electrochemical experiments indicate that the photoelectrons generated by natural semiconductor minerals in solar light can reduce ferric ion to ferrous ion. The reduction efficiency of natural rutile is 12.5% and that of natural sphalerite is 7.86%. This process, which is driven by the photo-catalysis of natural semiconductor minerals, realizes the energy transformation from solar energy to electric energy and finally to chemical energy as stored in the form of ferrous ion. The potential control experiment shows a linear relationship between the amounts of cell growth (*A. f.*) and the electrons needed for ferrous reduction. Meanwhile the amount of *A. f.* with electrons flowing in is 4.41 times greater than that of the control group. This process realizes the energy transform from chemical energy to biomass energy by microbe metabolism. Further experiments, which integrate the two processes by an electrochemical cell, indicate that the logarithm growth period of *A. f.* is extended from 36 h under the dark condition to 72 h under the light condition. Meanwhile, an obvious improvement of cell growth is observed. The concentration of *A. f.* under the light condition is 1.90 times higher than that under the dark condition when the mineral is sphalerite, while the number is 1.69 times higher when the mineral is rutile. The results demonstrate that the growth of chemoautotroph microbes can be favored by an indirect utilization of

收稿日期: 2009-09-08; 修订日期: 2009-10-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划*973*资助项目(2007CB815602)

作者简介: 王鑫(1986-), 男, 博士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: wx.pkussess@gmail.com; 通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

solar energy under the assistance of semiconductor photo-catalysis, thus realizing the energy transformation from solar energy to electric energy, chemical energy and finally to biomass energy.

Key words: natural semiconductor minerals; photo generated electrons; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; solar energy; energy transformation

自然界中广泛存在的大部分金属硫化物及氧化物矿物都属于半导体矿物的范畴。鲁安怀(2003)通过对自然界中26种金属氧化物和26种金属硫化物禁带宽度及产生光电子最大波长的统计,得出无机界中广泛存在的半导体矿物在日光激发下即可产生光生电子空穴对,从而提出天然半导体矿物的光催化性能从地球诞生之日起就可能在地球各圈层交互作用中发挥重要的作用。前人研究结果证实了天然半导体矿物金红石和闪锌矿在实验室模拟日光的激发下可产生光生电子空穴对(鲁安怀等,2004;李艳,2008)与周围环境中的物质发生光化学反应改变其氧化还原态(李巧荣等,2003;李艳等,2006,2007)。从能量守恒的观点来看,半导体矿物光催化反应的实质是太阳能-化学能的能量转化过程。在自然界有机界体系中,广泛存在的微生物通过电子传递链,发生一系列氧化还原反应将化学能转换为生物能。

作为自然无机和有机环境的重要组成部分,天然半导体矿物和微生物在二者的交互作用体系中发生着各种能量交换作用。吕明等(2008)首次实验证明了天然金红石的光催化作用可以显著促进 *A. f.* 菌的生长,提出天然金红石在日光激发下产生的光生电子可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 供 *A. f.* 生长循环利用,从而将太阳能最终转化为生物质能。然而,微生物与半导体矿物发生交互作用的影响因素及其精细反应过程仍有待深入研究。

本研究以两种常见的金属氧化物和金属硫化物半导体矿物金红石和闪锌矿,及一种自然界中广泛存在的化能自养型微生物嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*,简称 *A. f.*) (Colmer *et al.*, 1950)作为示踪性研究对象,深入探讨了微生物在天然半导体矿物媒介下间接利用太阳光能的精细过程。通过对天然半导体矿物端元和微生物端元反应过程的分别研究,结合前人的研究成果(吕明等,2008)证实了太阳光能→电能→化学能→生物质能的能量转化途径在自然界存在的可能性及普遍性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 天然半导体矿物

实验所用的天然金红石样品采于国内某金红石矿床,暗红色粒状,半金属光泽。共生矿物主要有磷灰石、透闪石、阳起石、滑石。筛选过后的金红石精矿原样球磨至70~80 μm粒度后过200目筛。电子探针结果显示其平均晶体化学式为 $(Ti_{0.971}V_{0.022}Zn_{0.005}Fe_{0.004}Cu_{0.002}Al_{0.003}Pb_{0.003}Nb_{0.002}Si_{0.002}Na_{0.002}Co_{0.001}Ca_{0.001}Ni_{0.001})_{1.019}O_2$ (李宁等,2003),存在着大

量的类质同像杂质替代离子。紫外-可见光漫反射测试结果表明这些类质同像离子的存在使得该天然金红石在可见光下有良好的响应(鲁安怀等,2004;Lu *et al.*, 2007)。

实验所用的天然闪锌矿样品采于国内某铅锌矿床,灰色致密粒状结构。共生矿物主要有石英、方铅矿和黄铁矿。经重选和浮选后,闪锌矿精矿被磨成粉末然后过340目筛,得到的闪锌矿样品粒径小于40 μm。电子探针结果显示其平均晶体化学式为 $(Zn_{0.775}Fe_{0.246}Cu_{0.021}Ni_{0.006}Co_{0.004}Ag_{0.003}Pb_{0.002}Cd_{0.001}Sn_{0.001})_{1.059}S_2$ 。天然闪锌矿样品的紫外-可见光漫反射吸收测试表明,该天然闪锌矿样品在可见光区域内存在广泛的吸收(李艳等,2007,2008;Li *et al.*, 2009)。

1.1.2 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌

嗜酸性氧化亚铁硫杆菌菌株为实验室自主分离。菌种培养采用改良的9K培养基(A、B液)于30℃恒温摇床(HZQ-F160型恒温培养摇床)中进行,其中A液 $(NH_4)_2SO_4$ 3 g、 KH_2PO_4 0.5 g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g、 $Ca(NO_3)_2$ 0.01 g, pH=2.0,溶于800 mL蒸馏水中湿热灭菌;B液 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 41.7 g, pH=2.0,溶于200 mL蒸馏水过滤灭菌,最后将A、B液混合使用(王艳锦等,2006)。

1.2 实验装置

使用双室电化学装置,两室以质子交换膜(PEM, DuPont)相隔,如图1所示。装置左侧反应室为光催化反应室(Photo Catalyst Chamber,以下简称P室),溶液成分2.5 g/L Vitamin C(Vc) 16 g/L Na_2SO_4 , pH=2.0,其中Vc为还原剂,硫酸钠起电解质作用,P室用橡胶塞密闭,磁子搅拌;右侧反应室为微生物培养基室(Microbe Culture Chamber,以下简称M室),溶液成分为9K培养基,*A. f.* 接种量为5%(体积比),橡胶塞封口,胶塞上留有1 cm直径小孔通气,磁子搅拌,培养温度30℃。P室电极为天然半导体矿物电极,M室电极为用10%铂碳粉制备的电极,电极通过导线联通,电极之间加1 kΩ

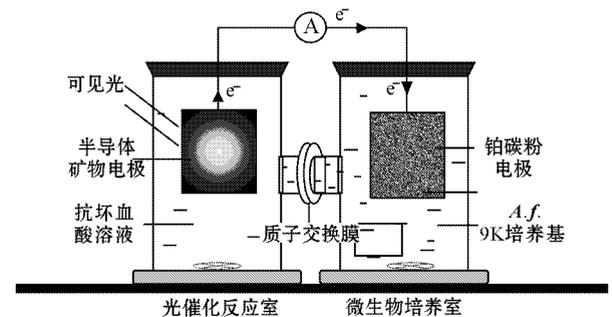


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment device

外阻,用 Pico Data Logger(Pico Technology Limited)在线监控外电阻两端电压以计算电流大小。模拟日光光源为 PLS-LAX500 型氙灯,光源中心距离天然半导体矿物电极表面距离为 15 cm。

电极制作方法:对于 P 室,先称取一定质量比的矿粉和乙炔黑($m_{\text{金红石}}:m_{\text{乙炔黑}}=9:1$, $m_{\text{闪锌矿}}:m_{\text{乙炔黑}}=7:3$)在少量无水乙醇体系中均匀混合,然后加入 100 μL Nafion 乳液(DuPont),用细玻璃棒搅拌均匀后加外力滚压在 7 cm \times 5 cm \times 0.5 cm 规格的光滑石墨板(上海弘枫石墨科技中心)上,自然干燥;对于 M 室,称取 0.1 g 10% 铂碳粉(上海河森电气)在少量无水乙醇体系中分散均匀后加入 100 μL Nafion 乳液,搅拌均匀后滚压在 7 cm \times 5 cm \times 0.5 cm 规格的光滑石墨板上,常温下自然干燥(Liu *et al.*, 2008; Cheng and Logan, 2005)。模拟太阳光采用氙灯光源(300 W,北京泊菲莱科技有限公司)光源距半导体电极表面距离为 15 cm。两室反应溶液均用磁力进行搅拌。

1.3 实验设计与分析方法

为了探讨化能自养型微生物间接利用太阳光能的途径,设计了一系列不同控制条件下的对照实验。实验首先确定 *A. f.* 生长所需的最佳亚铁浓度,然后分别考察天然半导体矿物端元和微生物端元半反应的影响因素,通过双室装置验证天然半导体矿物光催化还原亚铁离子的能力,通过单室体系外加偏压的条件模拟天然半导体矿物产生的光生电子来探讨还原产生的 Fe^{2+} 对 *A. f.* 生长的促进作用,最后利用双室装置考察天然半导体矿物端元和微生物端元的协同作用,来证明天然半导体矿物的光催化作用还原产生的亚铁离子对 *A. f.* 生长的促进作用,从而最终说明化能自养微生物能够间接利用太阳能,实现太阳光能 \rightarrow 电能 \rightarrow 化学能的转化途径的可行性。

亚铁离子浓度测定使用 Unico UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计,具体方法参照中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 345-2007。细胞计数使用 Helber Bacteria Z30000 型细菌计数板于奥林巴斯 BX41 型系统显微镜下观察。化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)测定使用 CTL-12 COD 速测仪(华通环保)。电极循环伏安性能表征使用 CHI660c 电化学工作站(上海辰华),以氙灯(PLS-SXE300)模拟太阳光,光源距离电极 15 cm;实验采用三电极体系,M 室用铂电极(Ruosull 213 型)作为对电极,用均匀涂抹矿粉的石墨板(制作方法如 1.2)作为工作电极,P 室以饱和甘汞电极(Ruosull 232 型)作为参比电极,实验参数如下:高电位 1.0 V,低电位 -1.0 V;扫描速度 0.05 V/s。单室加偏压实验使用 CHI1000a 电化学工作站(上海辰华),分别以石墨棒和石墨板作为对电极和工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,实验设定偏压为 0.0 V(vs. SCE)。用 DMAX-2400 型 X 射线粉晶衍射仪(北京大学微构分析中心)对样品进行物相分析,测试电压 40 kV,电流 100 mA, X 射线源为 Cu 的 $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)射线,采用步进扫描方式,步长为 0.02° ,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$ 。XRD 测试结果使用 UnitCell 软件进行分析。使用 FEI Quanta 200FEG 环境扫描电子显微镜对样品进行微形貌观察和能谱分析。

min 扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$ 。XRD 测试结果使用 UnitCell 软件进行分析。使用 FEI Quanta 200FEG 环境扫描电子显微镜对样品进行微形貌观察和能谱分析。

2 实验结果与讨论

2.1 *A. f.* 生长所需最佳亚铁浓度的选择

在 *A. f.* 生长过程中,培养基中极易生成含铁化合物的沉淀,如黄铁钒类物质(Matsumoto *et al.*, 1999; 周顺桂等, 2004),从而影响细菌的生长和细胞计数。为了得到较好的 *A. f.* 生长情况和较少的黄铁钒类物质的生成,必须首先探索 *A. f.* 生长最佳的亚铁浓度。实验设置 7 个不同的亚铁梯度, B 液亚铁浓度分别为 50、80(原始培养浓度)、100、150、200、300 和 500 mM, 9K 培养基体积均为 100 mL。每个梯度设置两个平行样, *A. f.* 在 30 $^\circ\text{C}$ 恒温摇床中培养,转速 160 r/min。实验共进行 7 天,由于前两天差别较小,设定从第 3 天起开始进行菌计数并观察培养基中沉淀状态。

由图 2 可知,当 Fe^{2+} 浓度在 50~150 mM 之间时, *A. f.* 菌均有比较多的生长量,其中 150 mM 组产生沉淀的时间最晚并且溶液中没有产生对细菌计数产生影响的细小沉淀颗粒。因此,实验所用 9K 培养基的最佳亚铁浓度选择为 150 mM。

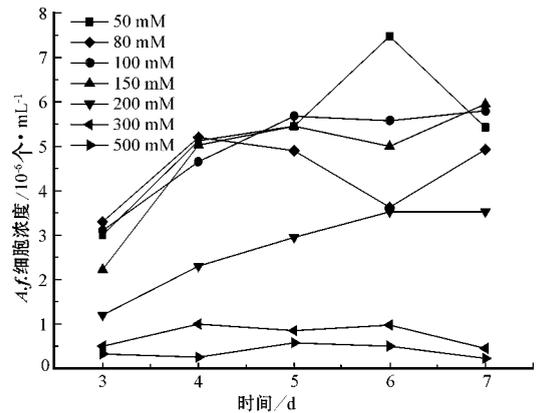


图 2 不同亚铁浓度下 *A. f.* 生长曲线

Fig. 2 The growth curves of *A. f.* in different ferrous concentrations

2.2 天然半导体矿物对 Fe^{3+} 的光催化还原作用

2.2.1 天然半导体矿物电极的光电化学性能表征

天然半导体矿物电极在有光、无光条件下的循环伏安性能表征,可验证其能否在太阳光的激发下产生光生电子。实验利用 1.2 中的双室装置, M 室的溶液替换为 16 g/L Na_2SO_4 作为电解液,实验结果如图 3 所示,图中所示箭头为扫描方向。

由于使用的闪锌矿和金红石在可见光范围内有着良好的响应,在可见光的激发下,半导体矿物价带中的电子跃迁到导

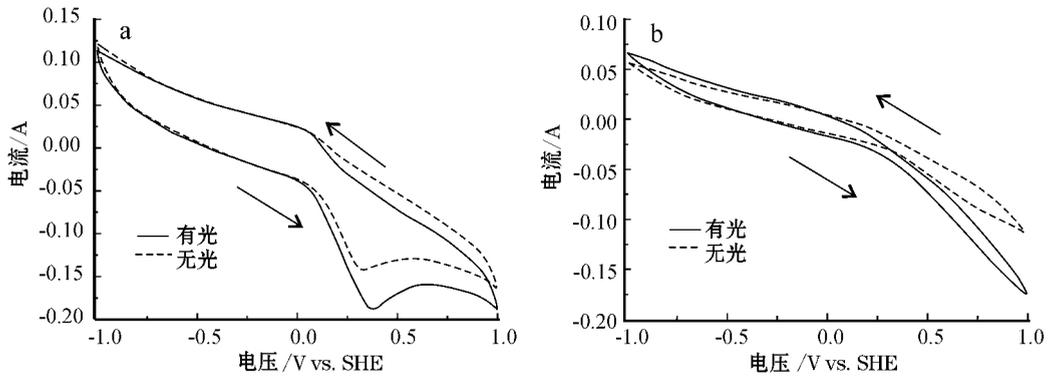


图 3 闪锌矿(a)和金红石(b)循环伏安特性表征

Fig. 3 The cyclic voltammety curve of sphalerit(a) and rutile(b)

带从而产生电子空穴对,价带空穴被溶液中的电子供体 V_c 所捕获,导带电子通过导线流向 M 室从而产生光电流。由于两室中电子供体和电子受体的分别存在,使得两室之间在暗室情况下仍会发生电子流动产生暗电流。由图 3 可以看出,当扫描电压为负的时候,有光和无光条件下体系电流区别不大,此时电子流入半导体电极,因此两种条件下电流大小差别较小;当扫描电压为正的时候,有光条件下的电流要大于无光条件下的电流,此时电子是流出半导体电极的,有光条件下,体系还有光生电子的流出,因此有光激发的半导体电极比没有光激发的半导体电极有着更多的电子流出。因此,通过分析两种半导体矿物的循环伏安特性曲线,可以认为在有光照的条件下,天然半导体矿物能够产生光生电子通过导线流入 M 室。

2.2.2 不同半导体矿物对 Fe^{3+} 的催化还原效率对比

循环伏安测试结果证明了天然半导体矿物可在光照的条件下产生光生电子,并且光生电子可通过导线从 P 室传递到 M 室。进一步实验探讨传递到 M 室的电子能否还原三价铁离子及其还原效率。

在不接种 *A. f.* 情况下, M 室溶液用 $FeCl_3$ 取代 9K 培养基中的 $FeSO_4$,浓度为 37.5 mM, pH=1.8, P 室溶液为 2.5 g/L V_c , 16 g/L Na_2SO_4 , pH=1.8。为了测定实验过程中空气和光对 V_c 的氧化程度,实验设置一组无半导体矿物光催化剂的对照实验,对照实验组的 P 室采用光滑石墨板作为电极。实验同时监测 M 室 Fe^{2+} 生成量和 P 室 COD 减少量,结果如表 1 和图 4 所示。

实验结果显示, P 室传递过来的电子均能够还原三价铁离子,两种半导体矿物电极对三价铁离子的净还原量基本相同,分别为 5.6 mM (金红石) 和 5.7 mM (闪锌矿)。从 P 室 COD 消耗量来看,闪锌矿和金红石消耗的空穴捕获剂 V_c 分别为 73.1 mM 和 44.7 mM,光催化还原铁离子效率分别为 12.5% 和 7.86%,说明闪锌矿在 P 室的光催化效率低于金红石。

2.3 不同电子流量对 *A. f.* 生长的影响

由上述实验结果可知, P 室光生电子可通过导线传递到

表 1 天然半导体矿物光催化还原 Fe^{3+} 效率数据表
Table 1 Efficiency of ferric reduction by photo-catalysis effect of natural semiconductor mineral

	金红石	闪锌矿
* Fe^{2+} 生成量/mol	0.001 96	0.002 01
** COD 净减少量/mol	0.015 64	0.025 59
Fe^{3+} 还原效率	12.5%	7.86%

注: * Fe^{2+} 生成量 = $[Fe^{2+}]_{\text{初始}} - [Fe^{2+}]_{\text{结束}}$, 以电子摩尔数表示;

** COD 净减少量 = 实验组 COD 减少量 - 对照组 COD 减少量, 以电子摩尔数表示。

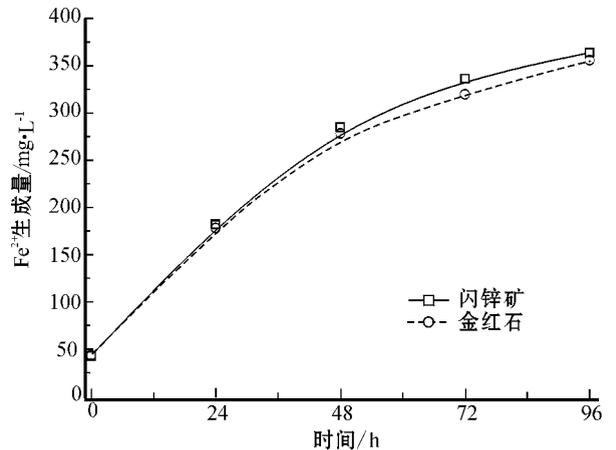


图 4 天然半导体矿物光催化还原铁离子曲线

Fig. 4 Ferric reduction by photo-catalysis effect of natural semiconductor mineral

M 室,从而将 M 室三价铁还原为可供 *A. f.* 利用的亚铁离子,因此 *A. f.* 的生长应间接受到两室之间电子流量的影响。不同电子流量对 *A. f.* 生长情况的影响在单室加偏压体系中进行 (Nakasono *et al.*, 1997),固定 M 室电极电势分别为 +0.23 V (vs. NHE),而 Fe^{2+}/Fe^{3+} 在 pH=2 下氧化还原电

势为 +0.77 V (vs. NHE) (Rawlings, 2005), 因此在实验设定电势下, M 室还原 Fe^{3+} 的电化学反应在热力学上是可行的。由图 5 可知, ① 两组实验总铁离子浓度缓慢减少, 原因在于实验过程中, 培养液中会产生少量的沉淀, 加偏压组沉淀颜色为土黄色, 不加偏压组沉淀颜色为黄褐色。对加偏压组和对照组的沉淀进行 X 射线粉晶衍射分析, 实验结果如图 6 和表 2 所示。实验结果对照 PCPDF 卡片(卡片号: 22-0827、21-0932、17-0753), 确定两组沉淀主要物相均含有黄铁矾类物质, 利用 UnitCell 软件分析可得加偏压组和不加偏压组晶体胞参数(表 2)为: 加偏压组, $a = 7.36 \text{ \AA}$, $c = 17.31 \text{ \AA}$; 不加偏压组, $a = 7.36 \text{ \AA}$, $c = 17.30 \text{ \AA}$ 。晶胞参数结果和标准晶胞参数相近。如图 6 所示, 根据两组沉淀 XRD 计数强度可以判断加偏压组生成的黄铁矾沉淀的结晶度要好于对照组。进一步的环境扫描电镜和能谱分析结果显示(如图 7), 不加偏压组的沉淀有两种物相, 分别为具有良好晶型的黄铁矾类物质和晶型较差的施氏矿物, 加偏压组沉淀只有一种物相, 为结

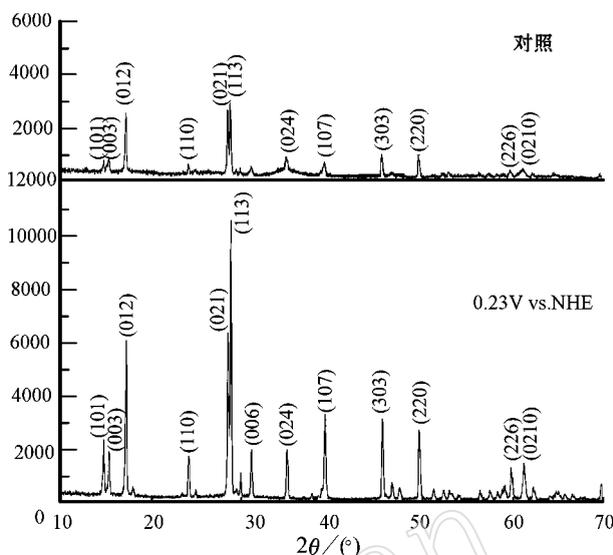


图 6 单室偏压实验沉淀 XRD 图谱

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the precipitation synthesized in the potential control experiment

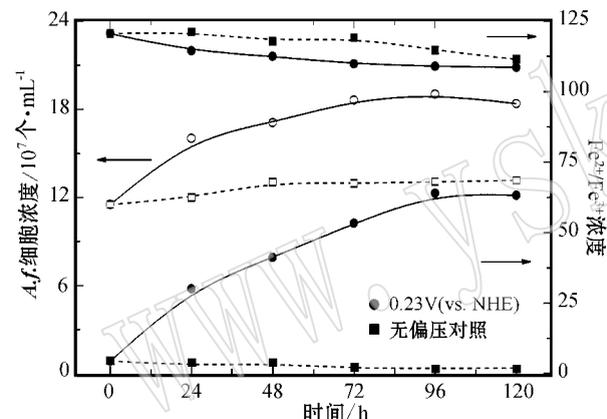


图 5 单室加偏压实验微生物生长曲线及亚铁和总铁浓度变化(其中实线是加偏压组, 虚线是对照组, 实心黑点代表总铁浓度, 实心灰点代表亚铁浓度, 空心点代表 *A. f.* 细菌密度)

Fig. 5 Microbe growth curve and concentration change of ferrous iron and total iron in the single chamber electrolysis experiment (solid line represents the electrolysis experiment; dash line represents the control experiment; dark solid dot represents the concentration of total iron; gray solid dot represents the concentration of ferrous iron; hollow dot represents *A. f.* concentration)

晶度较好的黄铁矾类物质。② 加偏压组的亚铁浓度不断增加, 从初始的 4.44 mM 上升到最后的 63.2 mM, 并且随着时间的变化, 增加的速度逐渐减慢, 而无偏压对照组的亚铁浓度一直维持在很低的水平, 从初始的 4.44 mM 降到 1.98 mM。③ 加偏压组的 *A. f.* 细菌有着明显的生长, 细胞浓度从最初的 $1.15 \times 10^8 / \text{mL}$ 上升到 $1.90 \times 10^8 / \text{mL}$, 而对照组 *A. f.* 的浓度则仅仅从 $1.15 \times 10^8 / \text{mL}$ 上升到 $1.32 \times 10^8 / \text{mL}$, 偏压组细胞增长量为对照组的 441%。

从 120 h 的实验情况来看, 加偏压组中, 亚铁浓度和细菌浓度有了明显的增长, 而且增长趋势相类似, 这暗示着亚铁浓度和细菌浓度两者之间有着一定的相关性。因此, 以亚铁浓度增加量为 x 轴, *A. f.* 浓度增加量为 y 轴作图(图 8), 可以看到两者之间呈线性关系。这说明, *A. f.* 的生长是随着亚铁浓度的增加而线性增加的, 原因在于亚铁浓度的增加使得 *A. f.* 有比较充足的能量来源, 加快了 *A. f.* 的新陈代谢从而保证了 *A. f.* 大量分裂繁殖。

因此, 在有外加偏压的刺激下, 外界电子对 Fe^{3+} 的还原引起的 Fe^{2+} 浓度的上升对 *A. f.* 细菌的生长有着明显的促进作用。

表 2 单室偏压实验沉淀 XRD 分析结果

Table 2 X-ray diffraction analyses of the precipitation synthesized in the potential control experiment

	特征峰 d 值/ \AA	晶胞参数/ \AA	晶胞体积/ \AA^3
0.23V (vs. NHE)	5.136 (012), 3.128 (021), 3.095 (113)	$a = 7.36$, $c = 17.31$	811.64
不加偏压	5.137 (012), 3.127 (021), 3.095 (113)	$a = 7.36$, $c = 17.30$	811.95
PCPDF 22-0827	5.090 (012), 3.110 (021), 3.080 (113)	$a = 7.29$, $c = 17.16$	789.77

特征峰 d 值的括号中为晶面指数。

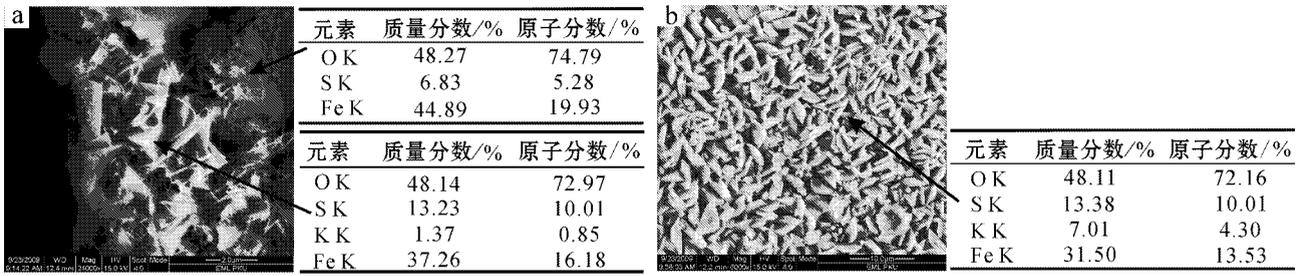


图 7 单室不加偏压实验组 (a) 和单室加偏压实验组 (b) 沉淀 ESEM 扫描和 EDAX 分析表

Fig. 7 ESEM photos and EDAX analysis of single chamber experiment (a represents the experiment under the electrolysis condition, whereas b represents the experiment without electrolysis)

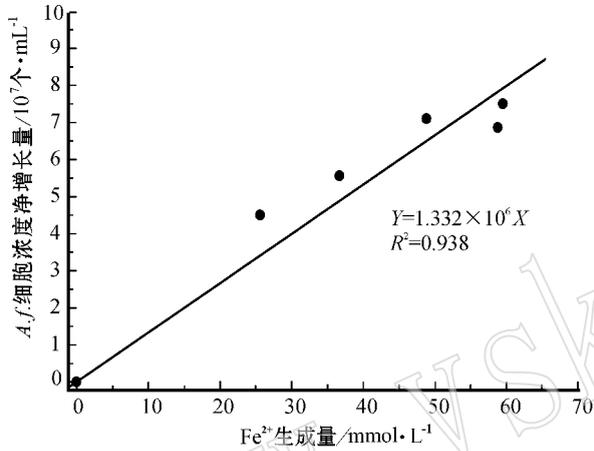


图 8 外加偏压条件下 Fe^{2+} 净增加量与 *A. f.* 净增加量曲线

Fig. 8 Curve of ferrous net yielding and *A. f.* net growth under the electrolysis condition

2.4 天然半导体矿物光催化作用对 *A. f.* 生长情况的影响

以上实验分别证明了天然半导体矿物的光生电子可以流入 M 室并还原三价铁, 从而使 M 室亚铁浓度保持在一个较高的浓度水平上, 而对于 *A. f.* 菌来说, 其生长繁殖状态又和培养基中 Fe^{2+} 还原生成量成正相关的关系。为了探讨半导体矿物光催化作用对细菌生长状况的影响, 利用 1.2 提到的双室装置体系分别探讨在有光与无光条件下, 阴极铁浓度及细胞浓度的变化情况, 同时设置了一组单室普通培养作为对照。

单室普通培养结果如图 9a 所示, 可以看出 *A. f.* 细菌在经过 24 h 适应期后进入对数生长期, 细胞浓度明显增加, 对数生长期维持 36 h 后达到稳定期, 由于亚铁离子被大量消耗, 稳定期维持了 12 h 后, *A. f.* 细菌便进入衰亡期, 细胞浓度急剧下降。在此过程中亚铁离子基本被消耗完。对照实验反映了正常培养状态下 *A. f.* 细菌的生长情况。

当将 *A. f.* 细菌接种入双室实验装置中培养时, 由于在 P 室半导体电极在光激发下发生光生电子空穴对分离, 光生电子通过导线传递到 M 室还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} , 可以供 *A. f.* 循环利用。

当半导体矿物为闪锌矿时, 实验结果如图 9b 所示。光照情况下 *A. f.* 细菌从 48 h 进入对数生长期, 对数生长期一直维持了 72 h, 而无光情况下 *A. f.* 细菌也是 48 h 后进入对数生长期, 但对数生长期仅维持了 36 h 后细胞数量便开始趋于稳定。在实验前 48 h, 有光和无光组的 *A. f.* 细菌都处于适应期, 生长缓慢, 亚铁消耗量基本相同; 48 h 后进入对数生长期, 由于 *A. f.* 细菌已经适应了培养基的环境, 细菌开始大量繁殖, 由于有光组有光生电子还原被菌氧化的三价铁, 补充了亚铁离子的消耗, 将 M 室亚铁离子维持在较高的浓度水平上, 促使了微生物的大量繁殖。有光装置中 *A. f.* 在大量繁殖的同时消耗了更多的 Fe^{2+} , 但是细胞活性得以维持, 对数生长期延长为 72 h。而无光装置中, 细菌的对数生长期仅维持了 36 h 细胞便开始进入稳定期, 亚铁离子也不再减少。实验结果表明, 有光条件下 *A. f.* 在 120 h 的细胞数较之于无光条件有了 1.90 倍的增长。

当天然半导体矿物为金红石时, 实验结果如图 9c 所示。前 24 h 有光和无光组的 *A. f.* 细菌同时处于适应期, 细胞增长和亚铁消耗缓慢, 24 h 开始进入对数生长期并一直持续了 72 h, 此时 *A. f.* 细菌开始大量繁殖, 由于有光组通过天然金红石的光催化作用还原三价铁为亚铁离子, 保持 M 室亚铁离子在较高的浓度水平上, *A. f.* 得到了大量繁殖。有光装置中 *A. f.* 在大量繁殖的同时较之于无光装置中的 *A. f.* 消耗 Fe^{2+} 更多, 但是细胞活性同样得以维持。而无光对照中, 细菌的对数生长期仅维持了 36 h 细胞便开始进入稳定期, 亚铁离子减少缓慢。有光条件下 *A. f.* 菌的生长量为无光条件下的 1.69 倍。

由图 9b 和图 9c 可知, 两组实验中亚铁浓度随反应时间的进行持续下降, 闪锌矿组的亚铁浓度从初始的 142 mM 下降到 117 h 后的 44.2 mM, 金红石组的亚铁浓度从初始的 133 mM 下降到 96 h 后的 64.0 mM, 这说明在两组实验中 Fe^{2+} 被细菌消耗的速率均大于 Fe^{3+} 被光催化还原的速率。通过计算亚铁离子的净消耗速率可以得到闪锌矿组为 0.836 mM/h, 金红石组为 0.721 mM/h。两组实验中 *A. f.* 细菌的最大生长量较为接近, 闪锌矿组和金红石组分别为 $6.66 \times 10^7/\text{mL}$ 和 $6.12 \times 10^7/\text{mL}$, 这一结果说明了闪锌矿的光催化

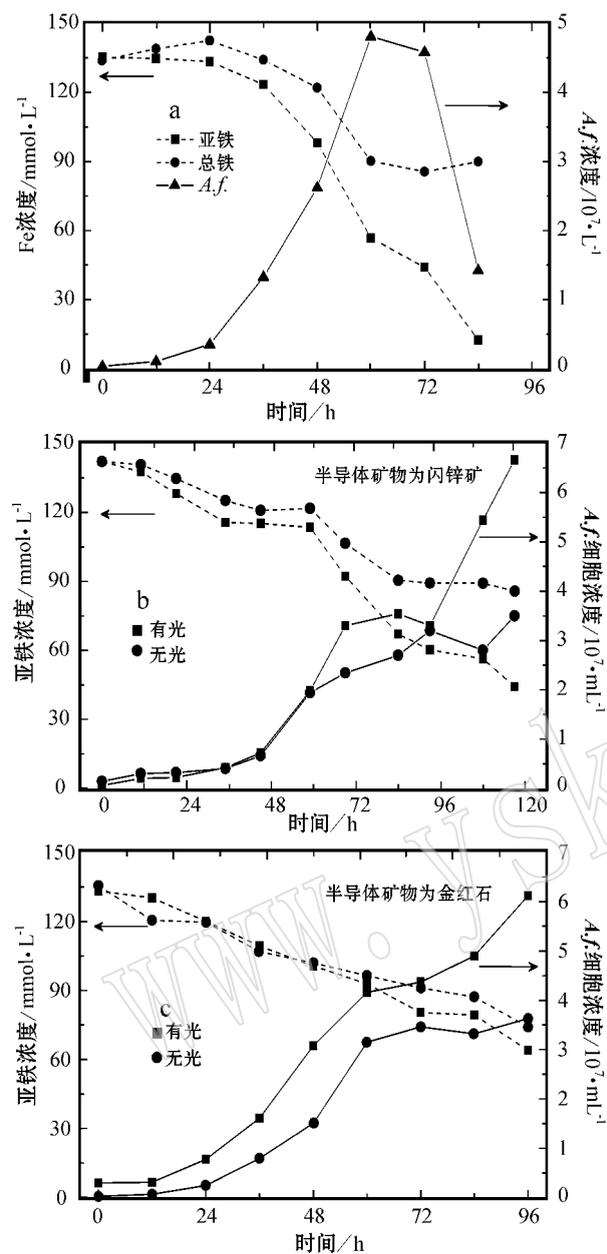


图9 *A. f.* 单室普通培养(a)和装置培养(b,c)微生物和亚铁浓度变化曲线

Fig. 9 *A. f.* growth curve and change of ferrous concentration in single chamber cultivation(a) and in two-chamber cultivation(b,c)

还原 Fe^{3+} 能力要低于金红石的光催化还原 Fe^{3+} 能力,与 2.2.2 中实验结果吻合。

从上述实验结果可以看出,在光照和天然半导体矿物共存情况下,由于 P 室产生了光生电子参与 M 室的 Fe^{3+} 的还原使 Fe^{2+} 不断循环再生,较之于没有光照的情况,有光照情况下的 *A. f.* 细菌能够得到更好的生长。在这个过程中,*A. f.* 细菌间接利用了太阳光能获得生存,实现了太阳能→电

能→化学能→生物质能的能量转化过程。

3 结论

(1)天然半导体矿物在太阳光下能够激发出光生电子,并且产生的光生电子能够还原铁离子为亚铁离子。在实验条件下天然闪锌矿还原铁离子的效率为 12.5%,天然金红石为 7.86%。

(2)在有外界电子流入的情况下,*A. f.* 菌细胞的生长增加量与电子还原生成的亚铁离子的量呈正相关性,亚铁离子的增加使 *A. f.* 细菌的生长量增加到对照组的 4.41 倍。

(3)在光电化学和微生物电化学耦合的情况下,天然半导体矿物光催化还原生成的亚铁离子促进了 *A. f.* 的生长并且使 *A. f.* 的对数生长期由无光对照组的 36 h 延长到 72 h。天然闪锌矿和天然金红石的光催化作用分别使 *A. f.* 的生长量增加到无光催化对照组的 1.90 倍和 1.69 倍。

(4)本研究揭示了自然界中一种普遍存在的能量转化途径,天然半导体矿物受太阳光的激发产生的光生电子间接为化能自养微生物利用太阳能,实现了太阳光能→电能→化学能→生物质能的转化。由于实验选用的天然半导体矿物和化能自养微生物在自然环境中普遍存在,因此实验结果具有普遍性的意义。

References

- Cheng Shaoan and Logan Bruce E. 2005. Evaluation of catalysts and membranes for high yield biohydrogen production via electrohydrogenesis in microbial electrolysis cells (MECs) [J]. *Water Science & Technology*, 58(4): 853~857.
- Colmer A R, Temple K L & Hinkle H E. 1950. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines [J]. *J. Bacteriol.*, 59: 317~328.
- Li Ning, Lu Anhuai, Qin Shan, et al. 2003. Mineralogical characteristics of natural vanadiferous rutile gestating photocatalytic activity [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 332~338 (in Chinese with English abstract).
- Li Qiaorong, Lu Anhuai, Li Ning, et al. 2003. An experimental study on photocatalytic degradation of halohydrocarbons by natural vanadiferous rutil [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 345~348 (in Chinese with English abstract).
- Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2006. An Experimental Study on Photocatalytic Reduction of Methyl Orange by Natural Sphalerite under Visible Light Irradiation [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 25(4): 304~308 (in Chinese).
- Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2006. Photocatalytic Reduction of Cr(IV) by Natural Sphalerite Suspensions under Visible Light Irradiation [J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(2): 267~272.
- Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2007. Visible light induced photoreductive activity of natural Fe-bearing sphalerite [J]. *Acta*

- Petrologica et Mineralogica, 26(6): 481~486(in Chinese with English abstract).
- Li Yan, Lu Anhuai, Wang Changqiu, *et al.* 2009. Characterization of natural sphalerite as a novel visible light-driven photocatalyst[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(8): 953~959.
- Liu Hong, Cheng Shaoan and Logan Bruce E. 2008. Power generation in Fed-Batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration[J]. Environmental Science & Technology, 39(14): 5488~5493.
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis in natural self-purification of inorganic mineral[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 24(4): 323~331(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Guo Yanjun, Liu Juan, *et al.* 2004. Photocatalytic effect of nature and modified V-bearing rutile[J]. Chinese Science Bulletin, 49(21): 2350~2353(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Li Yan, Lü Ming, *et al.* 2007. Photocatalytic oxidation of methyl orange by natural V-bearing rutile under visible light[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 91(19): 1849~1855.
- Lü Ming, Lu Anhuai, Hao Ruixia, *et al.* 2008. The utilization of photo-induced electrons from natural rutile by Fe bacterial[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 27(3): 212~220(in Chinese with English abstract).
- Matsumoto N, Nakasona S, Ohmura N, *et al.* 1999. Extension of Logarithmic Growth of Thiobacillus ferrooxidans by Potential Controlled Electrochemical Reduction of Fe(III) [J]. Biotechnology and Bioengineering, 64(6): 716~721.
- Nakasono S, Matsumoto N and Saiki H. 1997. Electrochemical cultivation of Thiobacillus ferrooxidans by potential control[J]. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 43: 61~66.
- Rawlings D E. 2005. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates[J]. Microbial Cell Factories, 4: 13.
- Wang Yanjin, Zheng Zheng, Zhou Peiguo, *et al.* 2006. Study on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans* and precipitates in different mediums[J]. Biotechnology, 16(4): 70~73(in Chinese with English abstract).
- Zhou Shungui, Zhou Lixiang and Huang Huanzhong. 2002. Removal of heavy metals from sewage sludge by bioleaching[J]. Acta Ecologica Sinica, 22(1): 125~133(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 李宁, 鲁安怀, 秦善, 等. 2003. 孕育光催化活性的天然含钒金红石矿物学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 332~338.
- 李巧荣, 鲁安怀, 李宁, 等. 2003. 天然含钒金红石降解卤代烃实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 345~348.
- 李艳. 2008. 天然闪锌矿可见光催化作用及其形成机制研究[D]. 北京大学.
- 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2006. 天然闪锌矿可见光催化还原甲基橙的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 25(4): 304~308.
- 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2007. 天然含铁闪锌矿的可见光催化还原活性研究[J]. 岩石矿物学杂志, 26(6): 481~486.
- 鲁安怀. 2003. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 323~331.
- 鲁安怀, 郭延军, 刘娟, 等. 2004. 天然含钒金红石: 一种用于降解卤代有机污染物的光催化剂[J]. 科学通报, 49(21): 2350~2353.
- 吕明, 鲁安怀, 郝瑞霞, 等. 2008. 铁细菌利用天然金红石光生电子能量研究[J]. 岩石矿物学杂志, 27(3): 212~220.
- 王艳锦, 郑正, 周培国, 等. 2006. 不同培养基中氧化亚铁硫杆菌生长及沉淀研究[J]. 生物技术, 16(4): 70~73.
- 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠. 2004. 黄钾铁矾的生物合成与鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 24(9): 1140~1143.